

Docket No.: 50024-015

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Akiyoshi MIKAMI	:	Confirmation Number: not yet assigned
	:	
Serial No.: not yet assigned	:	Group Art Unit: not yet assigned
	:	
Filed: August 07, 2003	:	Examiner: not yet assigned
	:	
For: INORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF FABRICATING THE SAME	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

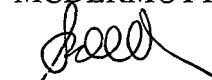
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant(s) hereby claims(s) the priority of:

Japanese Patent Application 2002-230311, Filed August 7, 2003

cited in the Declaration of the present application. Certified copy(ies) is(are) submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Stephen A. Becker
Registration No. 26,527

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 SAB:jgh
Facsimile: (202) 756-8087
Date: August 7, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Filed: August 7, 2002

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 7日

出願番号

Application Number:

特願2002-230311

[ST.10/C]:

[JP2002-230311]

出願人

Applicant(s):

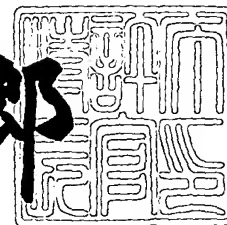
三洋電機株式会社

三上 明義

2003年 4月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3026135

【書類名】 特許願

【整理番号】 NPA1020014

【提出日】 平成14年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14
C09K 11/00
C09K 11/56

【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市太陽が丘3丁目102番地

【氏名】 三上 明義

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【特許出願人】

【住所又は居所】 石川県金沢市太陽が丘3丁目102番地

【氏名又は名称】 三上 明義

【代理人】

【識別番号】 100098305

【弁理士】

【氏名又は名称】 福島 祥人

【電話番号】 06-6330-5625

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 032920

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006012

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 無機電界発光素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地層および発光層を順に備え、前記下地層がII a - VI b 族の第 1 の化合物半導体により形成され、前記発光層がII a - VI b 族の第 2 の化合物半導体により形成されるとともに、前記第 1 の化合物半導体および前記第 2 の化合物半導体が同じ結晶構造を有することを特徴とする無機電界発光素子。

【請求項 2】 前記第 1 の化合物半導体および前記第 2 の化合物半導体は岩塩型構造を有することを特徴とする請求項 1 記載の無機電界発光素子。

【請求項 3】 前記第 1 の化合物半導体および前記第 2 の化合物半導体は< 1 0 0 > 方向の配向性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の無機電界発光素子。

【請求項 4】 前記第 1 の化合物半導体のバンドギャップは前記第 2 の化合物半導体のバンドギャップよりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 5】 前記第 1 の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含み、前記第 2 の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 6】 前記第 2 の化合物半導体はカルシウムをさらに含むことを特徴とする請求項 5 記載の無機電界発光素子。

【請求項 7】 前記第 2 の化合物半導体は $Mg_{1-x}Ca_xS$ を含み、Ca 組成比 x が $0.1 \leq x \leq 0.15$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 8】 前記下地層の厚さは 5 0 0 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 9】 前記下地層の厚さは 2 0 0 nm 以下であることを特徴とする請求項 8 記載の無機電界発光素子。

【請求項 1 0】 前記発光層の厚さは前記下地層の厚さよりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 11】 前記発光層は、発光中心として作用する物質として希土類元素または遷移金属元素を含むことを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 12】 前記発光中心として作用する物質はユウロピウム、セリウムおよびマンガンよりなる群から選択された元素であることを特徴とする請求項 11 記載の無機電界発光素子。

【請求項 13】 前記第 2 の化合物半導体は $Mg_{1-x}Ca_xS$ を含み、 $Mg_{1-x}Ca_xS$ 中に発光中心として作用する物質として Eu が添加され、Mg に対する Eu の成分比が 0.1 以下であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の無機電界発光素子。

【請求項 14】 Mg に対する Eu の成分比が 0.01 以下であることを特徴とする請求項 13 記載の無機電界発光素子。

【請求項 15】 IIa-VIb 族の第 1 の化合物半導体を主体とする下地層を形成し、前記下地層上に、前記第 1 の化合物半導体と同じ結晶構造を有する IIa-VIb 族の第 2 の化合物半導体を主体としかつ発光中心として作用する物質が添加された発光層を形成することを特徴とする無機電界発光素子の製造方法。

【請求項 16】 前記下地層を第 1 の温度で形成し、前記発光層を前記第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で形成することを特徴とする請求項 15 記載の無機電界発光素子の製造方法。

【請求項 17】 前記第 1 の温度は 100℃ 以下であり、前記第 2 の温度は 100℃ よりも高いことを特徴とする請求項 16 記載の無機電界発光素子の製造方法。

【請求項 18】 前記第 2 の温度は 150℃ 以上 350℃ 以下であることを特徴とする請求項 16 または 17 記載の無機電界発光素子の製造方法。

【請求項 19】 前記第 1 の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含み、前記第 2 の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含むことを特徴とする請求項 15～18 のいずれかに記載の無機電界発光素子の製造方法。

【請求項 20】 前記第 2 の化合物半導体はカルシウムをさらに含むことを特徴とする請求項 19 記載の無機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機電界発光素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子と略記する。）は、平面発光型素子として注目されている。無機EL素子では、無機材料からなる発光層に高電界を作用させ、電子をこの高電界中で加速して発光中心に衝突させることにより、発光中心を励起させて発光させる。

【0003】

特に、アルカリ土類硫化物を母体としかつEu（ユウロピウム）が添加された発光層を有する無機EL素子は、色純度の高い赤色発光が得られるために従来から期待されている。

【0004】

例えば、特開昭64-271945号公報には、発光層の材料としてCaS（硫化カルシウム）とMgS（硫化マグネシウム）の混晶を用いた無機EL素子が記載されている。この無機EL素子では、ガラス基板上に透明電極、 Ta_2O_5 からなる第1絶縁体層、 $Mg_{0.4}Ca_{0.6}S:Eu$ からなる発光層、 Al_2O_3 からなる第2絶縁体層および上部電極が順に形成されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の公報に記載された従来の無機EL素子においては、発光層の材料としてCaSとMgSの混晶を用いることにより、色純度の良好性を保ちつつ輝度および効率を向上させることができるとされている。

【0006】

しかしながら、従来の無機EL素子において、発光層の結晶性および光学特性をより向上させるためには、 $MgCaS$ を高い温度で形成する必要があるが、温度を高くするとかえって結晶性が低下し、光学特性が劣化する。そのため、十分

に良好な発光特性を有する無機EL素子の実現されていなかった。

【0007】

本発明の目的は、良好な発光特性を有する無機電界発光素子およびその製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段および発明の効果】

本発明に係る無機電界発光素子は、下地層および発光層を順に備え、下地層がIIa-VIb族の第1の化合物半導体により形成され、発光層がIIa-VIb族の第2の化合物半導体により形成されるとともに、第1の化合物半導体および第2の化合物半導体が同じ結晶構造を有するものである。

【0009】

本発明に係る無機電界発光素子においては、IIa-VIb族の第1の化合物半導体により形成される下地層上に、第1の化合物半導体と同じ結晶構造を有するIIa-VIb族の第2の化合物半導体により形成される発光層が設けられる。それにより、発光層を高温で形成した場合に、発光層の結晶性が向上し、良好な光学特性が得られる。その結果、良好な発光特性を有する無機電界発光素子の実現される。

【0010】

第2の化合物半導体中に発光中心として作用する物質が添加されていることが好ましい。また、第1の電極と第2の電極との間に下地層および発光層が設けられてもよい。さらに、基板上に下地層および発光層をこの順に備えることが好ましい。

【0011】

なお、下地層に発光中心として作用する物質が添加されてもよい。この場合には、発光層とともに下地層も発光させることができる。

【0012】

第1の化合物半導体および第2の化合物半導体は岩塩型構造を有することが好ましい。この場合、岩塩型構造を有する下地層上に同じ岩塩型構造を有する発光層が設けられることにより、発光層を高温で形成した場合に、発光層の結晶性が

より向上する。

【0013】

第1の化合物半導体および第2の化合物半導体は<100>方向の配向性を有してもよい。これにより、発光層の結晶性が向上し、良好な光学特性が得られる。

【0014】

第1の化合物半導体のバンドギャップは第2の化合物半導体のバンドギャップよりも大きくてもよい。この場合、第2の化合物半導体により形成される発光層において発生した光が第1の化合物半導体からなる下地層により吸収されることなく下地層を透過して外部に取り出される。それにより、十分に高い輝度が得られる。

【0015】

基板上に第1の電極、下地層、発光層および第2の電極を順に備えてもよく、基板および第1の電極が発光層において発生した光を透過する透光性材料により形成されることが好ましい。

【0016】

この場合、発光層において発生した光が第1の電極および基板を透過して十分に外部に取り出される。それにより、十分に高い輝度が得られる。

【0017】

第1の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含み、第2の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含んでもよい。

【0018】

この場合、マグネシウムおよび硫黄を含む下地層上にマグネシウムおよび硫黄を含む発光層が形成されることにより、下地層の働きで発光層の高温での形成時に硫黄が不足することが防止される。それにより、発光層の結晶性が向上し、良好な光学特性が得られる。

【0019】

第2の化合物半導体はカルシウムをさらに含んでもよい。この場合、第2の化合物半導体がマグネシウムおよび硫黄に加えてカルシウムを含むことにより、色

純度の高い赤色発光が得られる。

【0020】

第2の化合物半導体は $Mg_{1-x}Ca_xS$ を含み、 Ca 組成比 x が $0.1 \leq x \leq 0.15$ であってもよい。これにより、CRT（陰極線管）の赤色に相当する色純度の高い赤色発光が得られる。

【0021】

下地層の厚さは 500 nm 以下であることが好ましい。それにより、高い発光強度を維持しつつ、発光開始電圧を低くすることができる。したがって、低消費電力化が可能となる。

【0022】

下地層の厚さは 200 nm 以下であることがさらに好ましい。この場合、高い発光強度を維持しつつ、発光開始電圧をより低くすることができる。したがって、より低消費電力化が可能となる。

【0023】

発光層の厚さは下地層の厚さよりも大きいことが好ましい。それにより、高い発光強度が得られる。また、下地層での光の吸収が抑制される。

【0024】

発光層は、発光中心として作用する物質として希土類元素または遷移金属元素を含んでもよい。特に、発光中心として作用する物質はユウロピウム、セリウムおよびマンガンよりなる群から選択された元素であってもよい。それにより、高い発光強度が得られる。

【0025】

第2の化合物半導体は $Mg_{1-x}Ca_xS$ を含み、 $Mg_{1-x}Ca_xS$ 中に発光中心として作用する物質として Eu が添加され、 Mg に対する Eu の成分比が 0.1 以下であってもよい。それにより、 Eu の添加による $Mg_{1-x}Ca_xS$ の結晶性の劣化が抑制され、発光効率の低下が防止される。

【0026】

Mg に対する Eu の成分比が 0.01 以下であることが好ましい。それにより、 Eu の添加による $Mg_{1-x}Ca_xS$ の結晶性の劣化が十分に抑制され、高い発光

強度が得られる。

【 0 0 2 7 】

本発明に係る無機電界発光素子の製造方法は、II a - VI b 族の第 1 の化合物半導体を主体とする下地層を形成し、下地層上に、第 1 の化合物半導体と同じ結晶構造を有する II a - VI b 族の第 2 の化合物半導体を主体としかつ発光中心として作用する物質が添加された発光層を形成するものである。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る製造方法によれば、II a - VI b 族の第 1 の化合物半導体を主体とする下地層上に、第 1 の化合物半導体と同じ結晶構造を有する II a - VI b 族の第 2 の化合物半導体を主体とする発光層を形成することにより、発光層の結晶性が向上し、良好な光学特性が得られる。その結果、良好な発光特性を有する無機電界発光素子が製造される。

【 0 0 2 9 】

下地層を第 1 の温度で形成し、発光層を第 1 の温度よりも高い第 2 の温度で形成することが好ましい。この場合、下地層の働きにより、発光層の高温での形成時に発光層中の元素が不足することが防止される。それにより、発光層の結晶性が十分に向上し、さらに良好な光学特性が得られる。

【 0 0 3 0 】

第 1 の温度は 1 0 0 ° C 以下であり、第 2 の温度は 1 0 0 ° C よりも高いことが好ましい。この場合、下地層を 1 0 0 ° C 以下の第 1 の温度で形成することにより、下地層中の元素の不足が十分に防止できる。また、発光層を 1 0 0 ° C よりも高い温度で形成する際に、下地層の働きにより発光層中の元素の不足が防止される。それにより、発光層の結晶性が十分に向上し、さらに良好な光学特性が得られる。

【 0 0 3 1 】

特に、第 1 の温度は 2 0 ° C 以上 7 0 ° C 以下であることがより好ましい。それにより、発光層の結晶性が十分に向上し、さらに良好な光学特性が得られる。

【 0 0 3 2 】

第 2 の温度は 1 5 0 ° C 以上 3 5 0 ° C 以下であることが好ましい。それにより、

発光層の結晶性がさらに向上し、さらに良好な光学特性が得られる。その結果、高い発光強度が得られる。

【0033】

第1の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含み、第2の化合物半導体はマグネシウムおよび硫黄を含んでもよい。

【0034】

この場合、マグネシウムおよび硫黄を含む下地層上にマグネシウムおよび硫黄を含む発光層が形成されることにより、下地層の働きで発光層の高温での形成時に硫黄が不足することが防止される。それにより、発光層の結晶性が向上し、良好な光学特性が得られる。

【0035】

第2の化合物半導体はカルシウムをさらに含んでもよい。この場合、第2の化合物半導体がマグネシウムおよび硫黄に加えてカルシウムを含むことにより、色純度の高い赤色発光が得られる。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る無機電界発光素子の一例として無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子と略記する）について説明する。

【0037】

図1は本発明の一実施の形態に係る無機EL素子の構成を示す模式的断面図である。

【0038】

図1において、ガラス基板1上に、膜厚150nmのITO（インジウムスズ酸化物）からなる透明電極2、膜厚100～300nmのZrSiNからなる透明の絶縁層3、膜厚100～300nmのMgSからなる下地層4、膜厚500～1000nmの $Mg_{1-x}Ca_xS$ からなる発光層5および膜厚100～300nmのZrSiNからなる絶縁層6が順に形成されている。絶縁層6上には膜厚300nm以下のAlからなる電極7が形成されている。なお、各層の材料および膜厚は好ましい例であるが、これに限定されない。

【0039】

発光層5に、発光中心として作用する物質としてEu（ユウロピウム）が添加されている。なお、発光層5の $Mg_{1-x}Ca_xS$ におけるCa組成比xは0以上0.5以下であることが好ましいが、後述するように、高い効率で色純度の高い赤色発光を得るためには、発光層5の $Mg_{1-x}Ca_xS$ におけるCa組成比xは0.1 \leq x \leq 0.15であることがより好ましい。

【0040】

次に、図1の無機EL素子の製造方法を説明する。まず、ガラス基板1上に、ITOからなる透明電極2をスパッタリング法により形成し、透明電極2上にZrSiNからなる絶縁層3をスパッタリング法により形成する。基板加熱を行わずに基板温度が室温（約20℃）の状態で絶縁膜3上にMgSからなる下地層4をスパッタリング法により形成する。その後、基板温度を100℃よりも高く設定して下地層4上にEuが添加された $Mg_{1-x}Ca_xS$ からなる発光層5をスパッタリング法により形成する。さらに、発光層5上にZrSiNからなる絶縁層6をスパッタリング法により形成する。最後に、絶縁層6上にAlからなる電極7を真空蒸着法により形成する。

【0041】

なお、下地層4の形成時には、基板温度はスパッタガスの放電により室温（約20℃）から100℃程度までの範囲内になる。

【0042】

ここで、基板温度とは、成膜中の維持温度である。

絶縁層3、下地層4、発光層5および絶縁層6は、例えば高周波マグネトロンスパッタ装置により作製する。代表的なスパッタ条件を表1に示す。

【0043】

【表1】

	絶縁層3. 6	下地層4	発光層5
ターゲット材料	Si+Zr	MgS	MgS+CaS+EuS
スパッタガス	N ₂	Ar	Ar
ガス圧力 [Pa]	0. 4	0. 4	0. 4
高周波電力 [W/cm] ²	1. 5	1. 5	2. 0
基板温度 [°C]	200	室温	100~400

【0044】

本実施の形態の無機EL素子では、下地層4のMgSおよび発光層5の $Mg_{1-x}Ca_xS$ が同じ岩塩型構造を有する。それにより、発光層5を高温で形成した場合に、後述するように下地層4上の発光層5の結晶性がより向上する。

【0045】

また、下地層4のバンドギャップが発光層5のバンドギャップよりも大きい。それにより、発光層5から発生された光が下地層4により吸収されることなく、下地層4、絶縁層3、透明電極2およびガラス基板1を透過して外部に取り出される。したがって、高い輝度が得られる。

【0046】

ここで、基板上に異なる基板温度で $Mg_{1-x}Ca_xS$ 膜を基板温度以外は表1と同じ条件でスパッタリング法によって形成し、X線回折パターンの基板温度依存性を測定するとともに、基板上にMgS膜を介して異なる基板温度で $Mg_{1-x}Ca_xS$ 膜を形成し、X線回折パターンの基板温度依存性を測定した。

【0047】

図2はEuが添加されかつ700℃で熱処理された多結晶MgS粉末のX線回折パターンの測定結果を示す図である。また、図3は基板上にMgS膜を介さず

に $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜をスパッタリング法によって形成した場合の $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜のX線回折パターンの基板温度依存性の測定結果を示す図であり、(a)、(b)、(c)および(d)はそれぞれ基板温度100℃、150℃、200℃および300℃の場合を示す。図4は基板上にMgS膜を介して $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜をスパッタリング法によって形成した場合の $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜のX線回折パターンの基板温度依存性の測定結果を示す図であり、(a)、(b)、(c)および(d)はそれぞれ基板温度100℃、150℃、200℃および300℃の場合を示す。

【0048】

図3の(a)、(b)、(c)および(d)の $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜の膜厚はそれぞれ1161nm、1116nm、1287nmおよび918nmである。また、図4の(a)、(b)、(c)および(d)の $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜の膜厚はそれぞれ980nm、1050nm、950nmおよび970nmである。

【0049】

図2に示すように、700℃で熱処理されたMgS粉末においては、(200)面、(111)面および(220)面からの回折ピークが見られるが、(100)面と等価な(200)面からの回折ピークが強く現れている。

【0050】

図3および図4に示すように、 $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜においても、(100)面と等価な(200)面からの回折ピークが強く現れている。すなわち、 $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜は<100>方向の配向性を有する。ただし、図3(d)の場合には、回折ピークが現れなかった。

【0051】

図3(a)～(d)に示すように、MgS膜を介さずに $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜を形成した場合には、基板温度が上昇するに従って(200)面からの回折ピークの強度が低下している。これにより、基板温度の上昇に伴って $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜の結晶性が低下することがわかる。

【0052】

これは、 $\text{Mg}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{S}$ 膜の結晶性を向上させようとして基板温度を高くす

ると、 $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜中のSの不足が生じ、かえって $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜の結晶性が劣化するためであると考えられる。

【0053】

これに対して、図4(a)～(d)に示すように、 MgS 膜を介して $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜を形成した場合には、いずれの基板温度においても、図3(a)～(d)のように下地層がない場合よりも、回折強度が高くなっている。また、基板温度が上昇しても(200)面からの回折ピークの強度の低下が見られず、基板温度が100℃の場合に比べて基板温度が150℃の場合に回折ピークの強度が高くなり、基板温度が200℃および300℃の場合に回折ピークの強度がさらに高くなっている。これにより、下地層として MgS 膜を形成した場合には、下地層がない場合と比較して $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜の結晶性が向上するとともに、成膜時の基板温度を100℃よりも高く設定することにより $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜の結晶性がさらに向上することがわかる。

【0054】

これは、下地層としての MgS 膜の働きで $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜中のSの不足が抑制されることにより、高温で結晶性の高い $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜が形成されるためであると考えられる。

【0055】

図5は MgS 膜の有無による $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折強度の基板温度依存性の違いの測定結果を示す図である。なお、図5においては、図3および図4に示した(200)面からの回折ピークの強度を示している。

【0056】

図5に示すように、 MgS 膜がない場合には、基板温度が100℃から300℃の範囲で基板温度が高い程、 $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折強度が低下している。これに対して、 MgS 膜がある場合には、基板温度が100℃から400℃の範囲で $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折強度が大きくなっている。

【0057】

次に、 MgS 膜の有無による $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜の発光強度の基板温度依存性を測定した。測定には、図1の構造を有する無機EL素子と、下地層4を形成し

ない点を除いて図 1 と同様の構造を有する無機 E L 素子とを用いた。

【 0 0 5 8 】

図 6 は M g S 膜の有無による $Mg_{0.9}Ca_{0.1}$ S 膜の発光強度の基板温度依存性の測定結果を示す図である。

【 0 0 5 9 】

図 6 に示すように、M g S 膜がない場合および M g S 膜がある場合において、基板温度が 1 0 0 ℃ よりも高くなると、基板温度が 1 0 0 ℃ のときに比べて発光強度が高くなっている。特に、基板温度が 1 5 0 ℃ 以上 3 5 0 ℃ 以下の範囲で発光強度が高くなり、1 6 0 ℃ 以上 3 0 0 ℃ 以下の範囲では、下地層としての M g S 膜がない場合の最大値以上の発光強度が得られており、さらに基板温度が 2 0 0 ℃ のときに、発光強度が最大になっている。また、基板温度が 1 0 0 ℃ よりも高い場合には、M g S 膜がある場合に M g S 膜がない場合に比べて発光強度が高くなっている。

【 0 0 6 0 】

これにより、M g S 膜を介して $Mg_{0.9}Ca_{0.1}$ S 膜を形成し、基板温度を 1 0 0 ℃ よりも高く設定することにより、 $Mg_{0.9}Ca_{0.1}$ S 膜の光学特性が向上することがわかる。

【 0 0 6 1 】

図 5 および図 6 の測定結果から、図 1 の無機 E L 素子の製造の際には、基板温度を 1 0 0 ℃ よりも高く設定することが好ましく、1 5 0 ℃ ～ 3 5 0 ℃ の範囲に設定することがより好ましく、さらに 1 6 0 ℃ ～ 3 0 0 ℃ の範囲に設定することがより一層好ましいことがわかる。

【 0 0 6 2 】

次に、M g S からなる下地層 4 の膜厚を変えて図 1 の無機 E L 素子を作製し、発光開始電圧および発光強度の下地層膜厚依存性を測定した。図 7 は図 1 の無機 E L 素子における発光開始電圧および発光強度の下地層膜厚依存性の測定結果を示す図である。

【 0 0 6 3 】

図 7 に示すように、下地層の膜厚が増加するに従って発光強度 I が上昇し、下

地層の膜厚が100nm以上で飽和傾向が見られ、500nm以上で発光強度Lが飽和している。また、下地層の膜厚が200nmになると発光開始電圧 V_{th} が十分に低くなり、下地層の膜厚が100nmになると発光開始電圧 V_{th} が最小となっている。下地層の膜厚が100nmから700nmまで増加する従って発光開始電圧 V_{th} は上昇する。

【0064】

したがって、図1の無機EL素子において、発光開始電圧 V_{th} を低くするためには、MgSからなる下地層4の膜厚は500nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがさらに好ましく、200nm以下であることがより一層好ましい。また、十分に高い発光強度を得るためには、下地層4の膜厚は100nm以上であることが好ましい。

【0065】

十分に高い発光強度を得るとともに発光開始電圧を低くするためには、下地層4の膜厚を100nm～500nmの範囲内に設定することが好ましく、下地層4の膜厚を100nm～400nmの範囲内に設定することがさらに好ましく、100nm～200nmの範囲内に設定することがより一層好ましい。

【0066】

なお、上記の図2～図7におけるMgS粉末または $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜中のEu/Mg（濃度比）は0.002である。

【0067】

次に、発光層中のEuの添加量を変えて図1の無機EL素子を作製し、発光強度の発光層中のEu/Mg成分比（濃度比）依存性を測定した。図8は図1の無機EL素子における発光強度のEu/Mg成分比依存性の測定結果を示す図である。

【0068】

図8に示すように、発光強度は、Eu/Mg成分比が0.001以上0.02以下の範囲で高くなっており、Eu/Mg成分比が0.002となる場合に最大となっている。

【0069】

Eu/Mg 成分比が 0.1 以上になると、 Eu の添加による $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜の結晶性の劣化が生じるため、 Eu/Mg 成分比は 0 よりも大きく 0.1 以下であることが好ましい。特に、図 8 の結果から、 Eu/Mg 成分比が 0.001 以上 0.02 以下であることがより好ましく、0.0015 以上 0.008 以下であることがさらに好ましい。

【0070】

次に、発光層中の Ca の組成比 x を 0、0.1、0.2 および 1.0 と変えて $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜のフォトルミネッセンス (PL) スペクトルを測定した。発光層中の Eu/Mg 成分比は、0.002 とした。図 9 は $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜のフォトルミネッセンススペクトルの測定結果を示す図である。

【0071】

図 9 に示すように、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜の Ca 組成比 x を 0、0.1、0.2 および 1.0 と増加させることにより、ピーク波長が 590 nm、630 nm、650 nm および 660 nm と長波長側に大きくシフトすることがわかる。したがって、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ からなる発光層 5 に添加する Ca の組成比 x を調整することにより発光波長を変化させることができる。

【0072】

図 10 は Ca の組成比 x を 0 から 1.0 まで変えた場合の $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜の発光色の色度図である。なお、図 10 の横軸は、CIE 色度図における x 座標を示し、縦軸は CIE 色度図における y 座標を示す。

【0073】

図 10 に示すように、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$ 膜の Ca 組成比 x が増加すると、発光色が赤橙色から赤色に変化する。なお、 Ca を組成比 x が $0.1 \leq x \leq 0.15$ の範囲になるように添加することにより CRT (陰極線管) に相当する赤色純度が得られる。

【0074】

なお、上記実施の形態では、発光層 5 に発光中心として作用する物質として Eu が添加されているが、発光中心として作用する物質として Ce (セリウム) 等の希土類元素または Mn (マンガン) 等の遷移金属元素を添加してもよい。

【0075】

また、下地層4にも、発光中心として作用する物質として、Eu、Ce等の希土類元素またはMn（マンガン）等の遷移金属元素を添加してもよい。この場合には、発光層5とともに下地層4も発光させることができる。

【0076】

なお、上記実施の形態では、無機EL素子の各層をスパッタリング法により形成する場合を説明したが、これに限定されず、無機EL素子の各層を真空蒸着法、イオンアシスト蒸着法等の他の方法により形成することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る無機EL素子の構成を示す模式的断面図である。

【図2】

Euが添加されたMgS粉末のX線回折パターンの測定結果を示す図である。

【図3】

基板上にMgS膜を介さずに $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜を形成した場合の $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折パターンの基板温度依存性の測定結果を示す図である。

【図4】

基板上にMgS膜を介して $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜を形成した場合の $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折パターンの基板温度依存性の測定結果を示す図である。

【図5】

MgS膜の有無による $Mg_{0.9}Ca_{0.1}S$ 膜のX線回折強度の基板温度依存性の違いの測定結果を示す図である。

【図6】

MgS膜の有無による $Mg_{1-x}Ca_xS$ 膜の発光強度の基板温度依存性の測定結果を示す図である。

【図7】

図1の無機EL素子における発光開始電圧および発光強度の下地層膜厚依存性の測定結果を示す図である。

【図8】

図 1 の無機 E L 素子における発光強度の E u / M g 成分比依存性の測定結果を示す図である。

【図 9】

M g _{1-x} C a _x S 膜のフォトルミネッセンススペクトルの測定結果を示す図である。

【図 1 0】

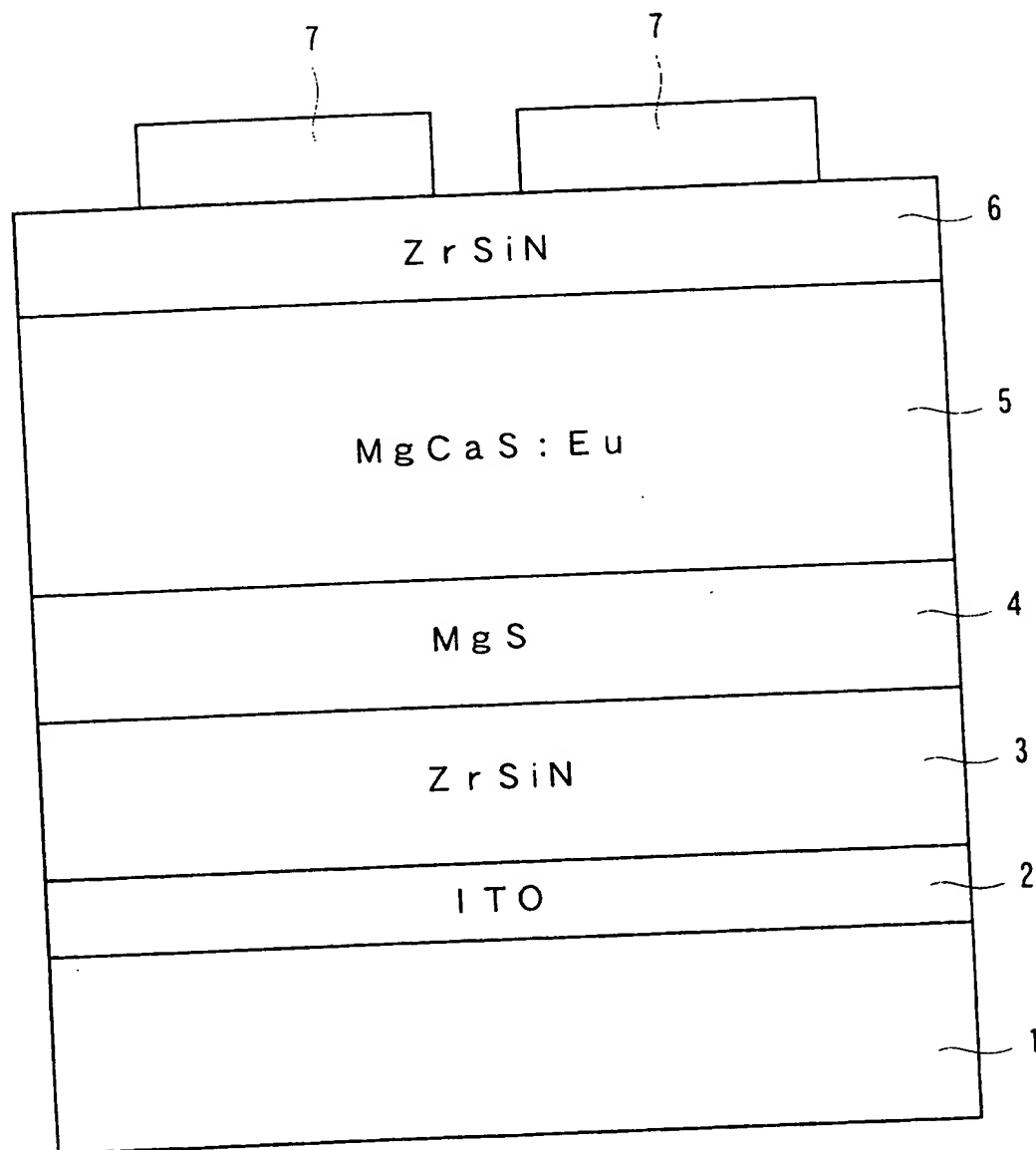
C a の組成比 x を 0 から 1. 0 まで変えた場合の M g _{1-x} C a _x S 膜の発光色の色度図である。

【符号の説明】

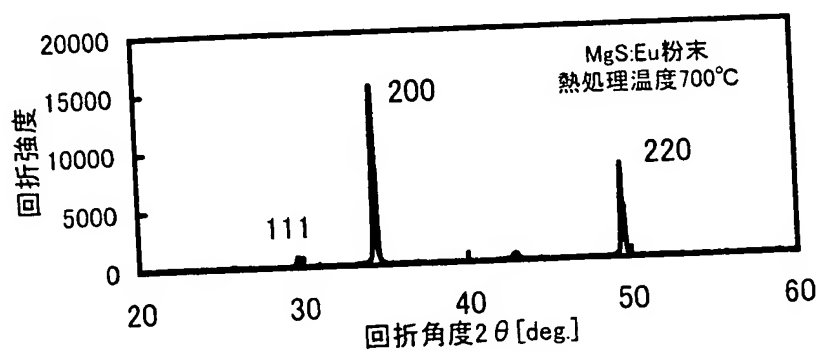
- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3, 6 絶縁層
- 4 下地層
- 5 発光層
- 7 電極

【書類名】 図面

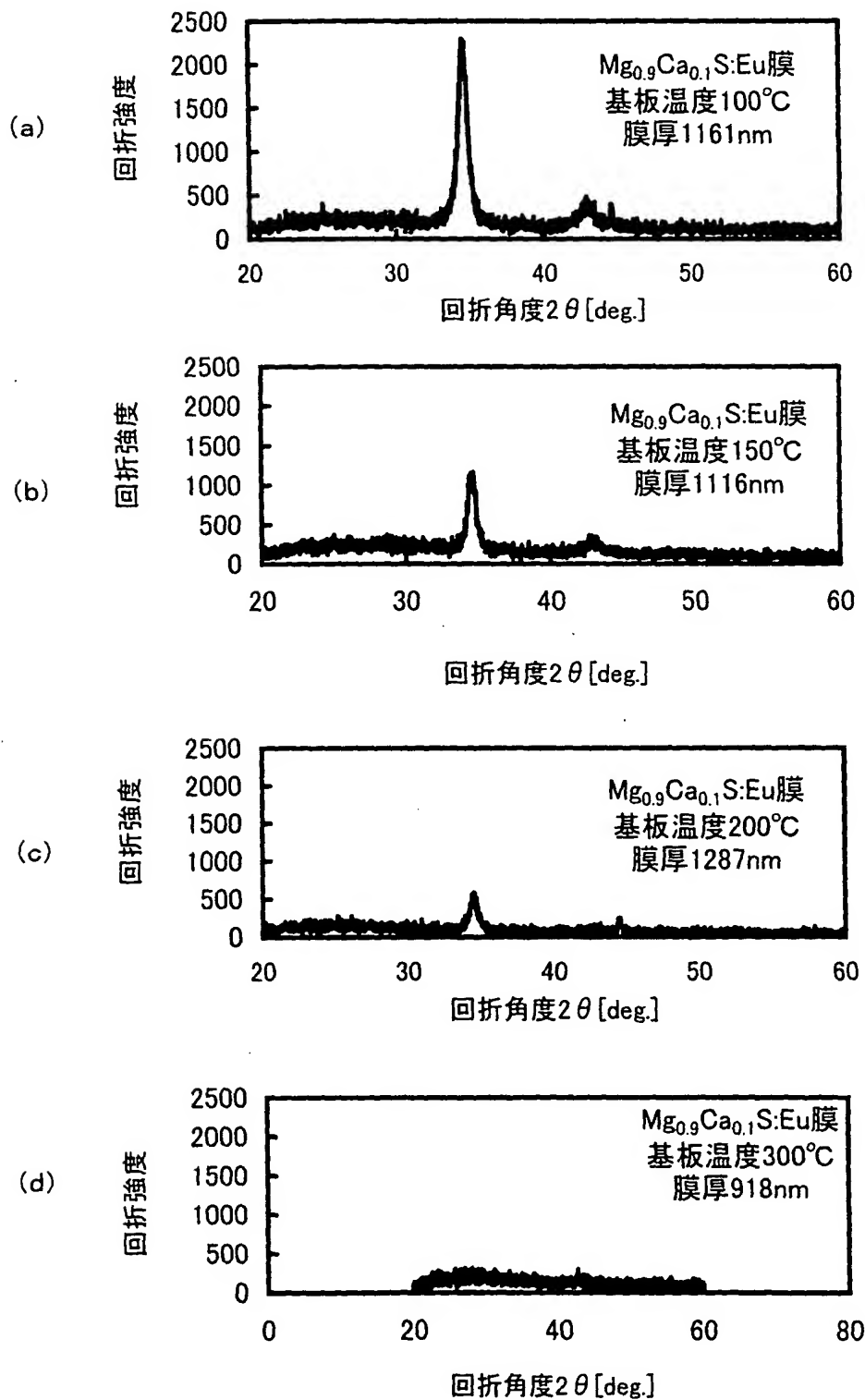
【図 1】



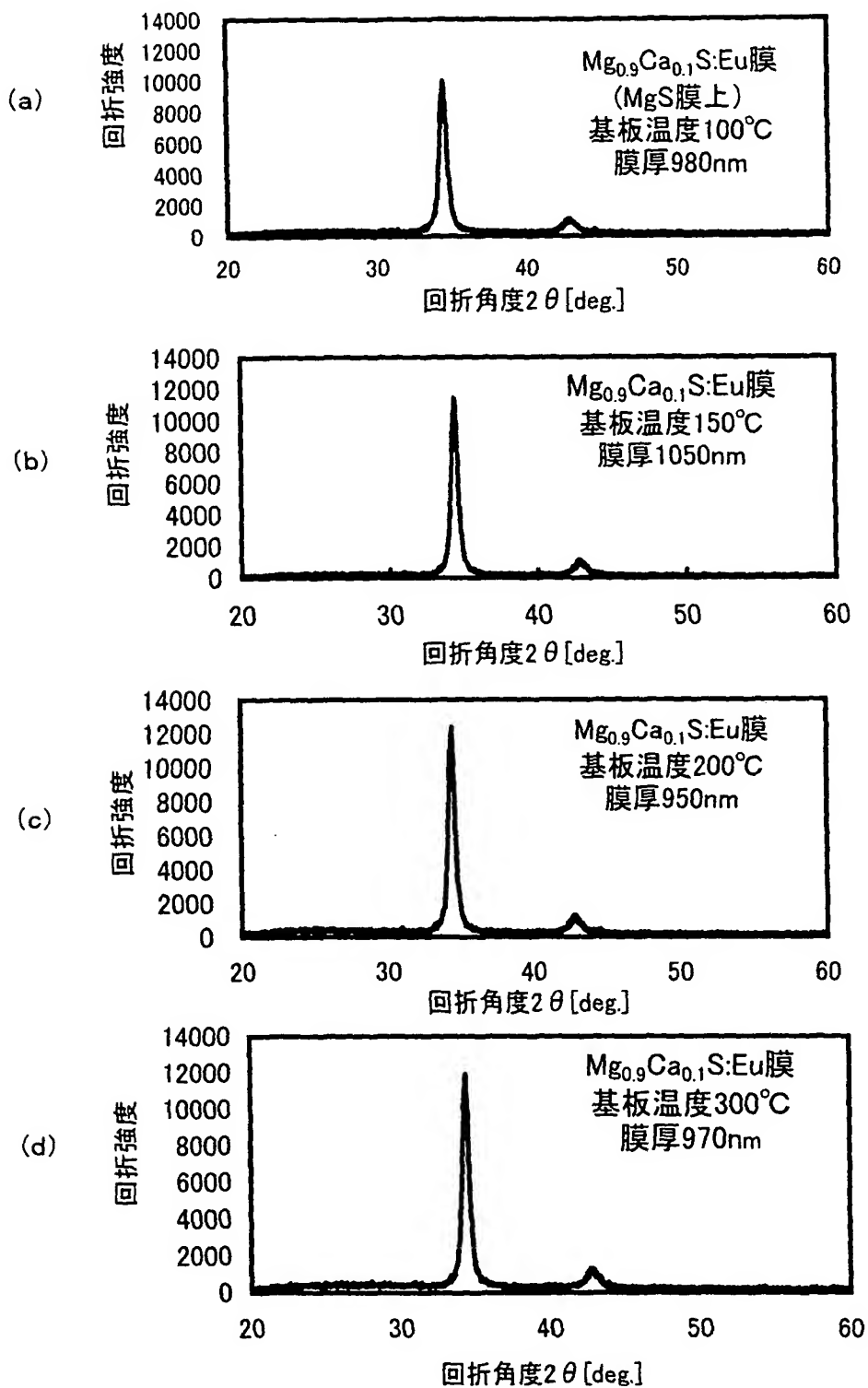
【図 2】



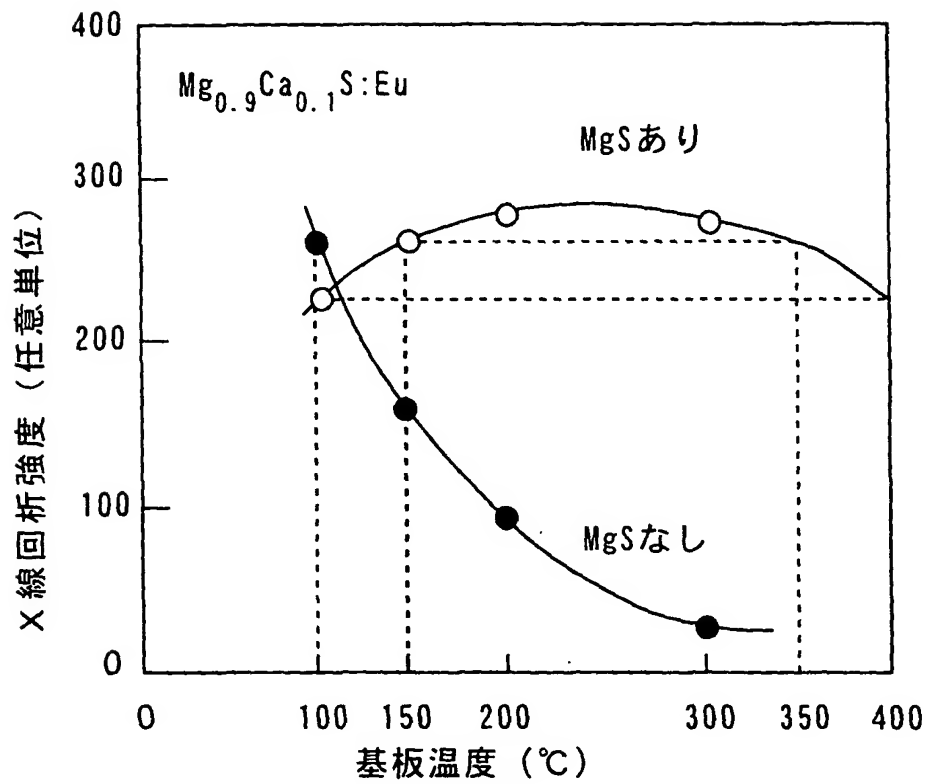
【図 3】



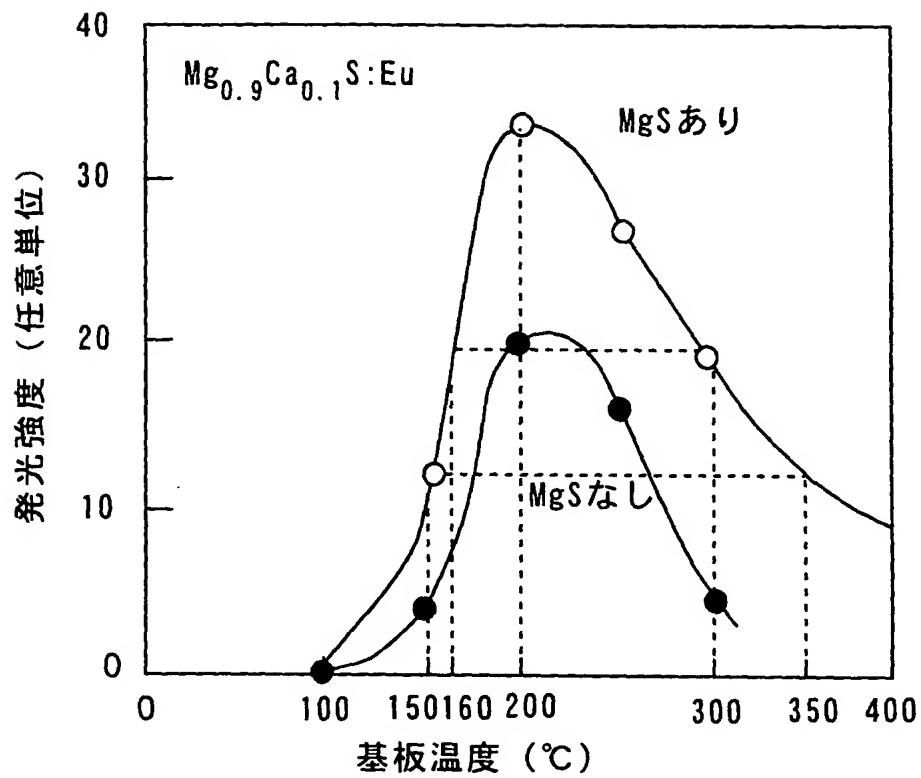
【図4】



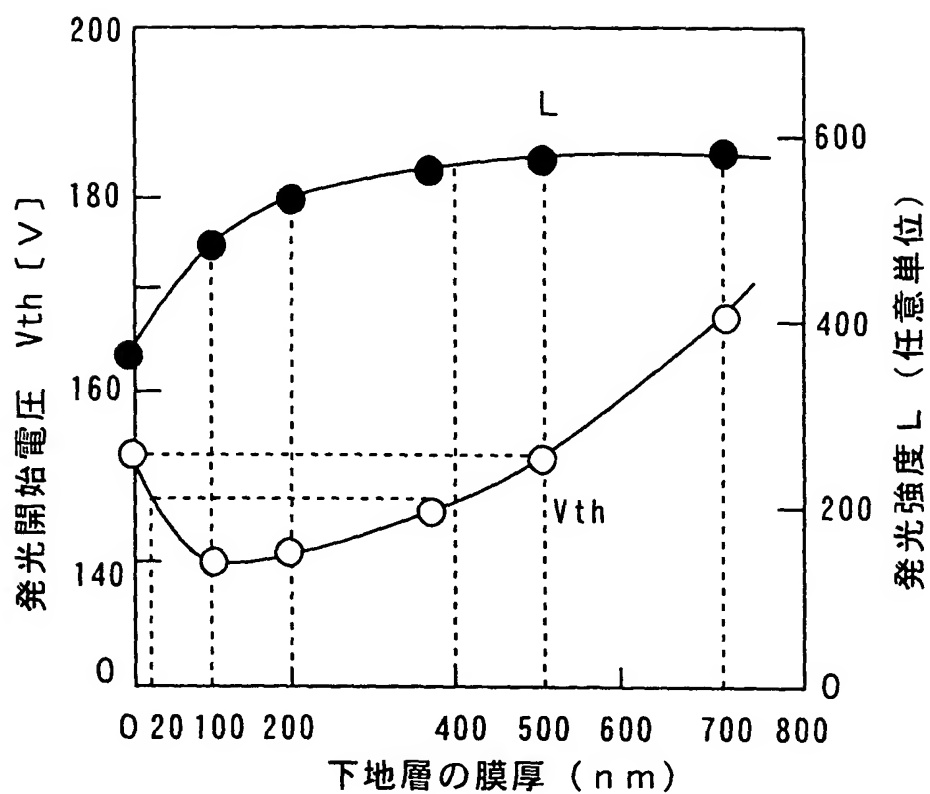
【図5】



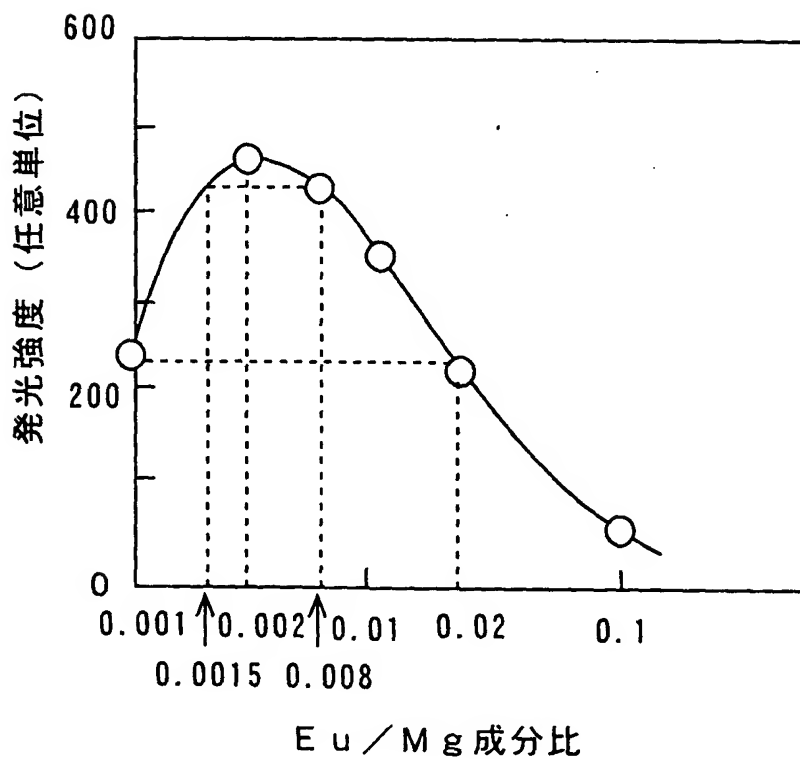
【図6】



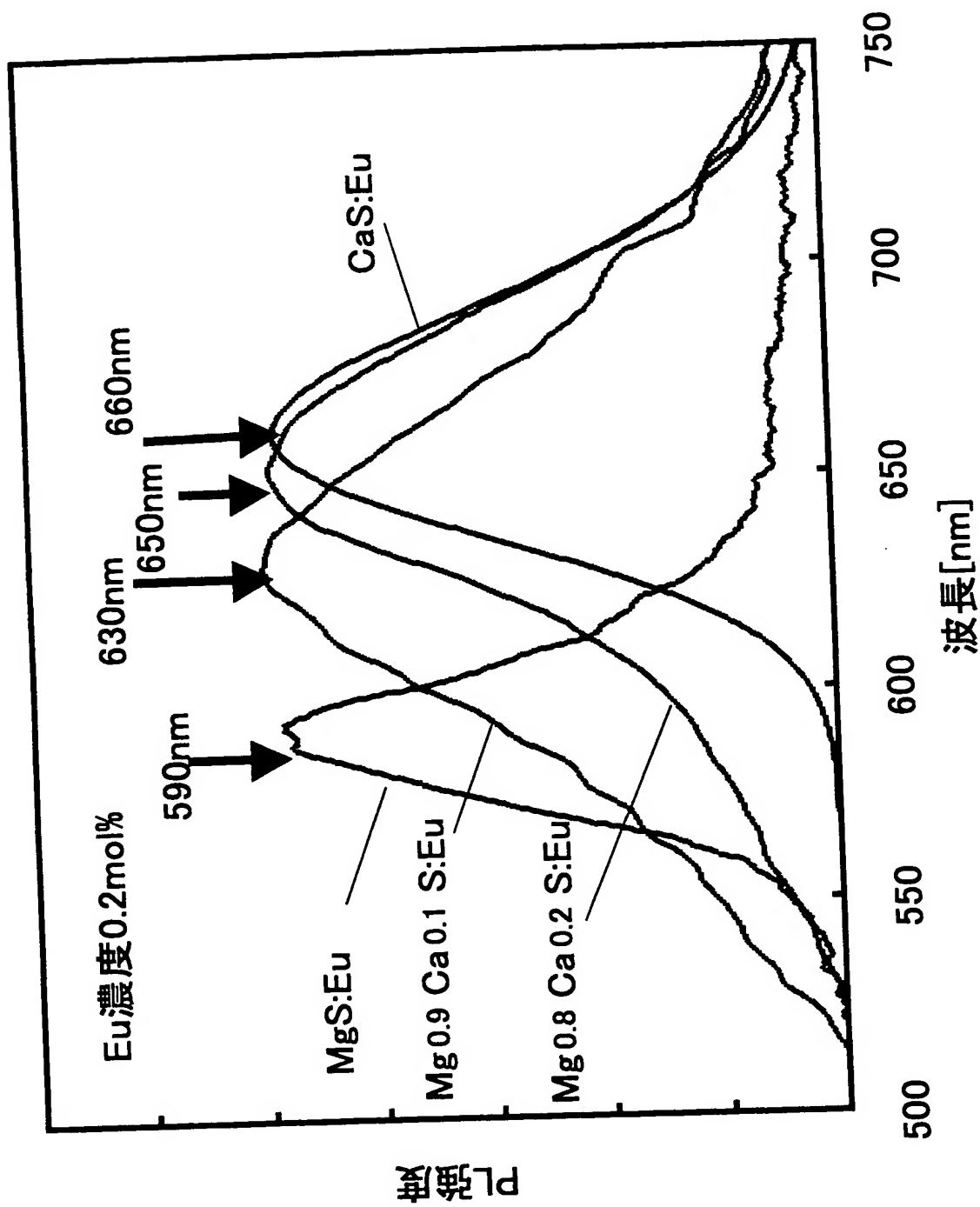
【図7】



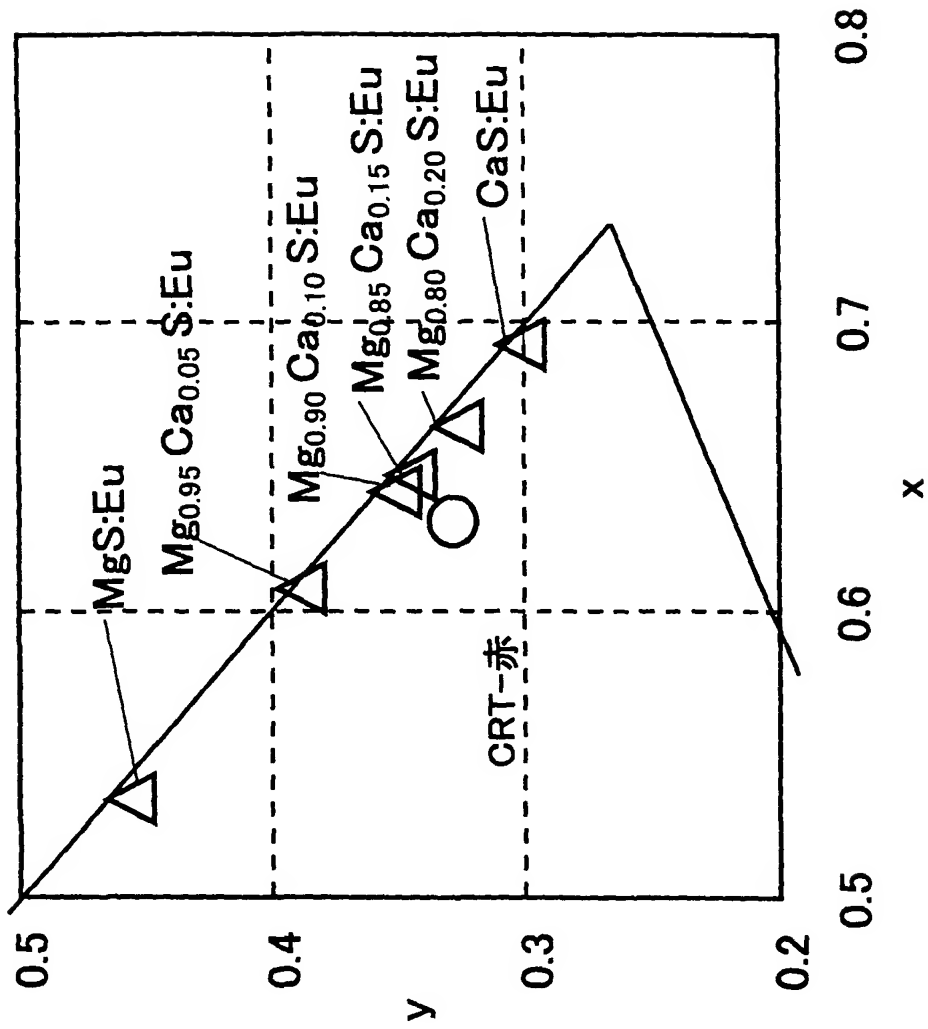
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な発光特性を有する無機電界発光素子およびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 ガラス基板 1 上に、ITO（インジウムスズ酸化物）からなる透明電極 2、ZrSiN からなる絶縁層 3、膜厚 100～300 nm の MgS からなる下地層 4、 $Mg_{1-x}Ca_xS$ からなる発光層 5 および ZrSiN からなる絶縁層 6 が順に形成されている。絶縁層 6 上には Al からなる電極 7 が形成されている。下地層 4 は基板温度を室温に設定してスパッタリング法により形成する。発光層 5 は基板温度を 100℃ 以上に設定してスパッタリング法により形成する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名 三洋電機株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [502286605]

1. 変更年月日 2002年 8月 7日
[変更理由] 新規登録
住 所 石川県金沢市太陽が丘3丁目102番地
氏 名 三上 明義